

УДК 546.65-31:548.75

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ РЗЭ С КОМПОНЕНТАМИ АТМОСФЕРЫ ВОЗДУХА

В.А.Кочедыков, И.Д.Закирьянова, И.В.Корзун
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22
V.Kochedykov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 10 марта 2005 г.

Методами гравиметрии, калориметрии и ИК-спектроскопии поглощения изучены процессы термического разложения продуктов взаимодействия La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 с компонентами атмосферы воздуха. Установлены температурные диапазоны, соответствующие различным стадиям химических превращений. Проведена количественная оценка содержащихся в этих оксидах адсорбированной воды, гидроксидов и карбонатов РЗЭ.

Кочедыков Виктор Анатольевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: оптические методы исследования расплавленных электролитов, рефрактометрия, ИК-спектроскопия.

Автор более 60 публикаций в российских и зарубежных изданиях.

Закирьянова Ирина Дмитриевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: физические методы исследования расплавленных электролитов, колебательная спектроскопия.

Автор около 40 публикаций в российских и зарубежных изданиях.

Корзун Ираида Владимировна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории расплавленных электролитов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: физические методы исследования расплавленных и твердых электролитов, калориметрия и гравиметрия.

Автор более 30 публикаций в российских и зарубежных изданиях.

Введение.

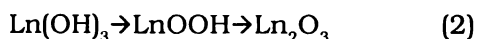
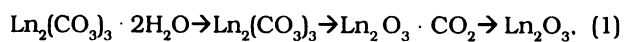
Развитие промышленности редкоземельных элементов (РЗЭ) высокой степени чистоты увеличило интерес к индивидуальным особенностям и свойствам различных соединений этих элементов, в частности, оксидов. Помимо таких традиционных областей их применения, как металлургическая, стекольная, керамическая, они широко используются в качестве составляющих твердых электролитов. В связи с этим возникает потребность в исследовании свойств оксидов РЗЭ, которые определяются структурой, природой и типом химической связи.

В литературе имеются сведения о том, что оксиды РЗЭ взаимодействуют с парами воды и углекислым газом, входящими в состав атмосферы. Так, при выдерживании оксидов лантана, неодима и самария с заданным давлением паров воды в течение суток авторы [1] наблюдали поглощение до трех молей воды на один моль вещества. опыты по влагопоглощению оксидов диспрозия, эрбия и гольмия [1] показали, что максимальное количество влаги, поглощенной этими оксидами, составляет около 1 моля на каждый моль оксида даже после весьма длительного (более 12 суток) пребывания оксидов во влажных условиях. В работе [2] при изучении взаимодействия оксидов РЗЭ с парами воды был сделан вывод о том, что степень гидратации зависит от их кристаллического состояния. Однако до сих пор остаются дискуссионными вопросы о механизме этого взаимодействия, идентификации

продуктов реакций, определении их концентраций и степени устойчивости при изменении внешних условий.

Ранее [3] нами методом ИК-спектроскопии было показано, что оксиды цериевой подгруппы реагируют с H_2O и CO_2 воздуха с образованием кристаллизационной воды, гидроксидов и карбонатов, а оксиды иттриевой подгруппы лишь слабо адсорбируют пары воды. Присутствия гидроксидов и карбонатов в них не было обнаружено.

Гравиметрические исследования термического разложения индивидуальных гидроксидов и карбонатов лантана, неодима и самария были проведены авторами работ [1, 4, 5]. Ими было установлено, что разложение происходит в несколько стадий:



В работе [6] исследовали термическое разложение оксикарбоната лантана $La_2O_3 \cdot CO_2$ методом измерения давления паров CO_2 при различных температурах. Установлено, что максимум давления углекислого газа наблюдается при $\sim 730^\circ C$.

Авторами [7] методами диффузного отражения и рентгенофазового анализа проведено изучение процессов разложения индивидуальных $La(OH)_3$ и $La_2(CO_3)_3$ в широком температурном интервале. Ими показано, что разложение гидроксида лантана заканчивается при $500^\circ C$, а следы карбоната лантана обнаруживаются даже при температурах, превышающих $900^\circ C$.

Однако не ясно, как будут происходить эти процессы в образце, представляющем собой сложную смесь оксида, карбоната и гидроксида РЗЭ, возникающую в результате взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха.

Целью данной работы является изучение процессов десорбции, дегидратации и декарбонизации оксидов РЗЭ, содержащих такие продукты, методами калориметрии, гравиметрии и ИК-спектроскопии. Эти методы исследования являются взаимодополняющими, а их сочетание позволяет не только зарегистрировать гравиметрические и калориметрические эффекты, но и провести идентификацию получаемых в результате термического разложения веществ, а, значит, более аргументированно интерпретировать получаемые результаты.

Экспериментальная часть

Для исследования брали промышленно изготовленные оксиды РЗЭ: La_2O_3 - ТУ 48-4-523-90,

Nd_2O_3 - ТУ 48-4-524-90, Sm_2O_3 - ТУ 48-4-523-90, Yb_2O_3 - ТУ 48-4-523-90, Tm_2O_3 - ТУ 48-4-524-90, имевшие контакт с атмосферой в течение определенного времени (около года).

Термическое разложение содержащихся в оксидах РЗЭ примесей изучали на термоанализаторе STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH (Германия), позволяющем проводить одновременные исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) в широком температурном диапазоне.

Условия проведения всех измерений были идентичны: температурный диапазон $25 - 700^\circ C$, скорость нагрева $5^\circ C/мин.$; атмосфера - воздух (стационарный режим). В качестве контейнера использовали тигель из Al_2O_3 . Погрешность измерения массы составляла $10^{-6} г$.

В процессе проведения экспериментов не наблюдали взаимодействия с материалом контейнера: вес тигля до и после проведения эксперимента оставался постоянным, цвет и форма его не изменялись.

ИК-спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-80 в диапазоне от 4000 до 300 см^{-1} . Оптическая ширина щели составляла $0,5\text{ см}^{-1}$.

Исходные реактивы нагревали в высокотемпературной печи на воздухе в алундовом тигле (для температур, превышающих $450^\circ C$, использовали тигель из стеклоуглерода) в течение 30 минут, затем запрессовывали их в таблетки с наполнителем КВг. При этом масса наполнителя составляла 600 мг, а масса анализируемого оксида 2-3 мг.

Для того, чтобы исключить влияние наполнителя на спектральную картину, в камеру сравнения спектрофотометра помещали таблетку КВг, имеющую ту же массу и приготовленную аналогично. При регистрации спектров таблеток с различными наполнителями было выяснено, что число полос, их положение и относительная интенсивность не зависят от материала наполнителя. Таким образом, было установлено, что при приготовлении таблетки не происходит взаимодействия между исследуемым веществом и материалом наполнителя.

Результаты и их обсуждение

Идентификация продуктов и определение типа протекающих реакций

На рис. 1 и 2 представлены результаты гравиметрического и калориметрического исследований оксидов РЗЭ, содержащих продукты их взаимодействия с компонентами атмосферы.

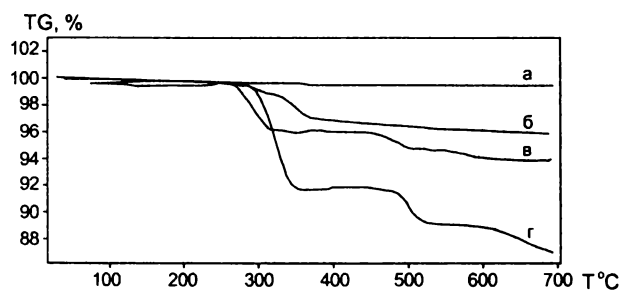


Рис.1. Результаты гравиметрических измерений термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы : а - Tm_2O_3 , б - Sm_2O_3 , в - Nd_2O_3 , г - La_2O_3

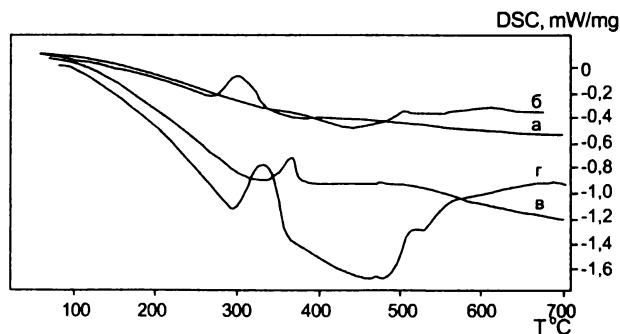


Рис.2. Результаты калориметрических измерений термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы : а - Tm_2O_3 , б - Sm_2O_3 , в - Nd_2O_3 , г - La_2O_3

Для оксидов лантана, неодима и самария ход гравиметрических (рис. 1 (б-г)) и калориметрических (рис. 2 (б-г)) кривых качественно совпадает, но имеет существенное отличие по сравнению с теми же для оксида тулия (рис. 1, а; 2, а).

Для оксида тулия (рис. 1, а) общая потеря массы составила 0,8 %, причем, наибольшее ее уменьшение наблюдали при нагреве образца до 400 °С. Каких-либо тепловых эффектов (рис. 2, а) во всем исследуемом температурном диапазоне не было обнаружено.

В ИК-спектрах оксидов тулия и иттербия (рис. 3, б, г), отожженных в течение 1 часа при температуре 220 °С (или в течение 30 мин. при 420 °С), по сравнению со спектрами исходных оксидов (рис. 3, а, в) исчезли полосы валентного (~3400 cm^{-1}) и деформационного (~1600 cm^{-1}) колебаний адсорбированных молекул воды. Полос поглощения, принадлежащих другим возможным соединениям (карбонатам, гидроксидам РЗЭ [8]), обнаружено не было.

Это позволило сделать вывод о постепенно протекающем процессе десорбции молекул воды при этих условиях. Дальнейшее незначительное изменение массы образца на гравиметрической кривой может быть объяснено удалением остатков адсорбированной воды из оксида.

Важно отметить, что для оксидов лантана, неодима и самария каждый наблюдаемый ка-

лориметрический эффект (рис. 2 (б-г)) сопровождается гравиметрическим (рис. 1 (б-г)), что однозначно позволяет интерпретировать их как тепловые эффекты, проходящие при протекании химических реакций.

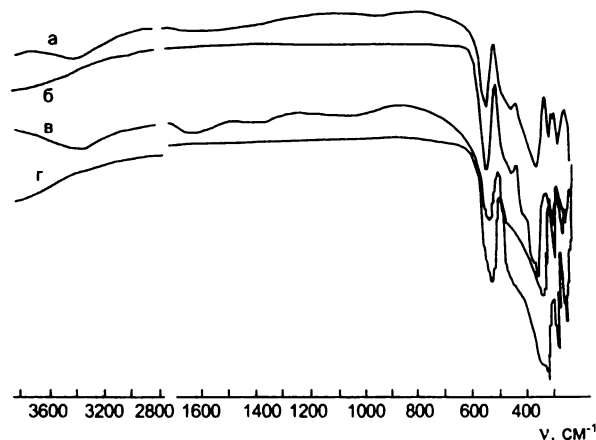


Рис.3. ИК-спектры поглощения для разных температур, °С: Tm_2O_3 (а - 20, б - 420), Yb_2O_3 (в - 20, г - 220)

Наблюдаемые гравиметрические кривые оксидов лантана, неодима и самария характеризуются относительно небольшим изменением веса образцов при нагревании до ~250 °С, ее значительной убылью до ~450 °С и небольшим уменьшением в области 520 °С с дальнейшей незначительной потерей веса образца. Общее изменение веса составило для оксида лантана 13,4 % масс., оксида неодима 6,47 % масс., оксида самария 4,56 % масс.

С целью установления протекающих реакций была проведена идентификация продуктов термического разложения образцов, отожженных при соответствующих температурах, посредством регистрации их ИК- спектров (рис. 4-6).

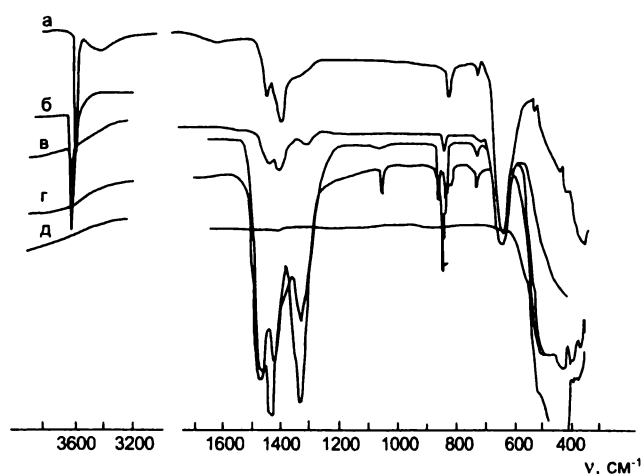


Рис.4. ИК-спектры поглощения оксида лантана, содержащего продукты взаимодействия с компонентами атмосферы для разных температур, °С: а - 20, б - 220, в - 470, г - 720, д - 850

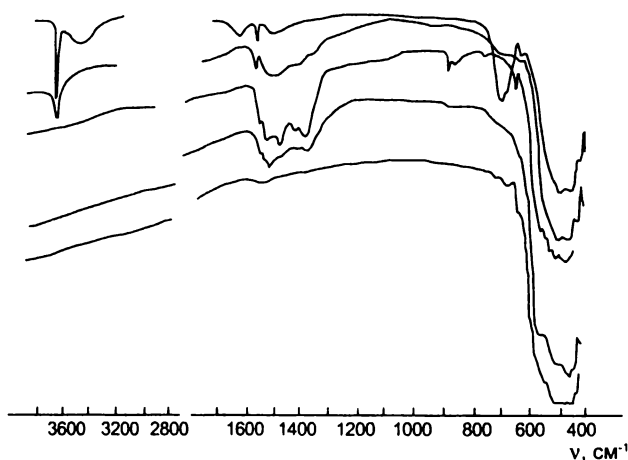


Рис.5. ИК-спектры поглощения оксида неодима, содержащего продукты взаимодействия с компонентами атмосферы для разных температур, °С: а- 20, б – 220, в – 470, г – 540, д – 720

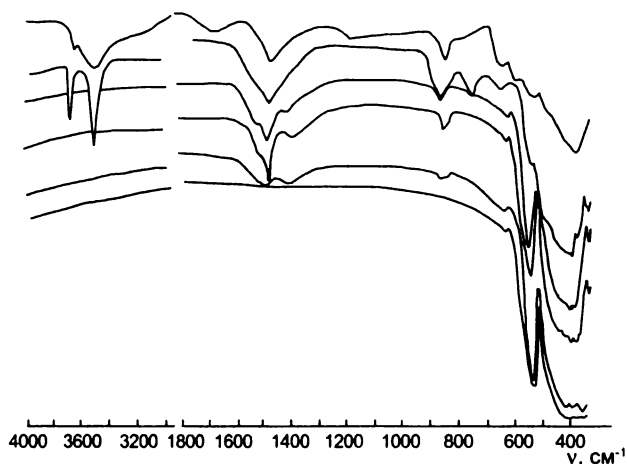


Рис.6. ИК-спектры поглощения оксида самария, содержащего продукты взаимодействия с компонентами атмосферы для разных температур, °С: а- 20, б – 220, в – 470, г – 540, д – 720, е - 850

В спектрах оксидов лантана, неодима и самария, выдержанных при 220 °С (рис. 4,б; 5,б; 6,б), не наблюдали полос, относящихся к молекулам адсорбированной воды (вблизи 3400 и 1600 см⁻¹ (рис. 4,а; 5,а; 6,а)). При сопоставлении этих данных с результатами гравиметрических исследований можно сделать вывод о том, что при нагревании до этой температуры происходят процессы десорбции молекул воды. В ИК-спектрах этих образцов четко наблюдаются полосы гидроксидов (~ 3600 и 640 см⁻¹) и карбонатов (~ 1400, 850 и 730 см⁻¹) РЗЭ [8]. Интересно отметить, что для оксида самария в области валентных колебаний гидроксид-иона наблюдаются две полосы при 3600 и 3420 см⁻¹ (рис. 6б). Это может быть объяснено, с одной стороны, сосуществованием при этой температуре двух кристаллических модификаций Sm₂O₃: устойчивой моноклинной C2/m (B – тип структуры) и метастабильной при температурах ниже 600 °С кубической T_h⁷ (C – тип структу-

ры) модификации [1, 9, 10]. Это может привести к образованию двух типов гидроксидов в этом соединении. С другой стороны, уменьшение частоты валентного колебания О-Н на ~200 см⁻¹ и уширение полосы поглощения может свидетельствовать об образовании водородной связи [11].

Отжиг образцов при 470 °С в ИК-спектрах приводит к исчезновению колебательных полос, относящихся к гидроксидам РЗЭ (рис. 4, в; 5, в; 6, в). Интенсивность полос карбонат-иона несколько возрастает. Наблюдаемое усиление интенсивности колебательных полос CO₃²⁻ нельзя отнести к увеличению его концентрации, так как это противоречит данным гравиметрического анализа (рис. 1). Если учесть, что при данных температурах, согласно [1], начинается процесс разложения карбоната РЗЭ до оксикарбоната по реакции (1), то увеличение интенсивности колебательных полос карбонат-иона можно объяснить искажением симметрии и увеличением его дипольного момента. Дополнительным доказательством этому служит расщепление колебательных полос CO₃²⁻ при 1400 и 850 см⁻¹, а усиление их относительной интенсивности в области 400-600 см⁻¹ отвечает увеличению концентрации оксида РЗЭ.

Таким образом, уменьшение веса на гравиметрических кривых (рис. 1, б-г) и наличие эндотермического пика (рис. 2, б-г) в температурном диапазоне 220-450 °С соответствует процессу разложения гидроксидов лантана, неодима и самария. Образование промежуточного соединения типа LnOОН, характерного для двустадийного процесса термического разложения индивидуальных гидроксидов РЗЭ при этих температурах и имеющего колебательную полосу около 2580 см⁻¹ [1], нами не обнаружено.

Гравиметрический и эндотермический эффекты, наблюдаемые для оксидов лантана, неодима и самария вблизи 520 °С, и изменения в ИК-спектрах образцов, отожженных при 540 °С, отвечают процессу разложения карбонатов РЗЭ до оксикарбонатов, что согласуется с данными [1, 4, 5]. При более высоких температурах (рис. 4, д; 5, д; 6, д, е) наблюдали постепенное уменьшение интенсивности полос карбонат-иона вплоть до их полного исчезновения и дальнейшее усиление интенсивности полос валентного колебания Ln-O в области 400-600 см⁻¹. Это соответствует гравиметрическим (рис. 1, б-г) и эндотермическим эффектам (рис. 2, б-г) в области 600-700 °С и отвечает дальнейшему разложению оксикарбонатов РЗЭ до оксидов по реакции (1).

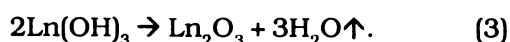
Полученные результаты по термическому разложению карбонатов РЗЭ, содержащихся в виде

примесей в оксидах, согласуются с данными по разложению индивидуальных карбонатов [1, 4, 5]. Наши исследования подтвердили, что разложение протекает в две стадии с образованием промежуточного продукта - оксикарбоната РЗЭ.

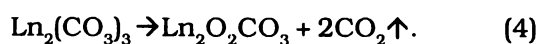
Оценка концентраций адсорбированной воды, гидроксидов и карбонатов РЗЭ, содержащихся в их оксидах

Методы «мокрой» химии могут дать лишь полуколичественную оценку содержания гидроксидов и карбонатов в оксидах РЗЭ и не позволяют разделить адсорбированную воду и гидроксиды. Сочетание гравиметрического метода исследования термического разложения и данных по идентификации продуктов химических реакций, получаемых методом ИК-спектроскопии, позволило провести количественную оценку примесей, содержащихся в оксидах РЗЭ. Так, нами было установлено, что при нагревании образцов до ~200°C имеет место десорбция молекул воды. Следовательно, изменение веса в этом температурном диапазоне соответствует содержанию адсорбированной в образце воды.

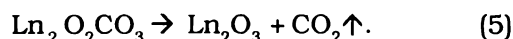
В температурном диапазоне от 200 до 450°C гидроксиды РЗЭ разлагаются до оксидов. В этом случае уменьшение массы образца на гравиметрической кривой соответствует протеканию реакции:



При дальнейшем нагревании до ~540°C происходит разложение карбоната РЗЭ до оксикарбоната:



Термическое разложение оксикарбоната РЗЭ до оксида наблюдается в диапазоне от 540 до 850°C по реакции:



Содержание гидроксидов в исходном образце можно определить, зная убыль массы в диапазоне 200-450°C, а содержание карбоната РЗЭ – по ее уменьшению в диапазоне от 450°C до температур, соответствующих термическому разложению оксикарбоната РЗЭ. В таблице приведены рассчитанные концентрации гидроксидов, карбонатов РЗЭ и адсорбированной воды в исходных образцах оксидов РЗЭ.

Таблица

Расчитанные концентрации продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха

| Содержание, % мас. | La_2O_3 | Nd_2O_3 | Sm_2O_3 | Tm_2O_3 |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Адсорбированная вода | 0,41 | 0,35 | 0,54 | 0,80 |
| Гидроксид РЗЭ | 40,07 | 20,47 | 13,93 | - |
| Карбонат РЗЭ | 10,98 | 5,5 | 3,04 | - |

Выводы

На основании проведенного нами комплексного исследования термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы методами гравиметрии, калориметрии и ИК-спектроскопии было установлено, что:

1. десорбция молекул воды происходит при нагревании образца до ~200°C;
2. для оксидов цериевой подгруппы (лантана, неодима и самария), содержащих гидроксид, в отличие от индивидуальных гидроксидов, его разложение происходит при нагревании до ~ 470°C в одну стадию, без образования LnOOH ;
3. разложение карбонатов РЗЭ, присутствующих в оксидах цериевой подгруппы, как и индивидуальных карбонатов, происходит в две стадии с образованием промежуточного продукта – оксикарбоната.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 132 с.
2. Alvero R. Lanthanide oxides: Lu_2O_3 hydration / R.Alvero, A.Bernal, I.Carrizosa, J.Odriozola, J.Trillo // J. Less-Common Metals. 1985. V.110. P.425-432.
3. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д. Адсорбция паров воды и углекислого газа оксидами РЗМ / В.А.Кочедыков, И.Д.Закирьянова // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург. 2004. Т.3. С.196.
4. Hussein G.A.M. Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors / G.A.M.Hussen, D.J.Buttrey, P.DeSanto, A.A.Abd-Elgaber, H.Roshdy, Ali Myhoud // Thermochimica Acta. 2003. V.402. P. 27-36.
5. Paama L. Ifrared evolved gas analysis during thermal investigation of lanthanum, europian and samarium carbonates / L.Paama, I.Pitkanen, H.Halttunen, P.Peramaki // Thermochimica Acta. 2003. V.403. P.197-206.
6. Shirsat A.N. Thermodynamistry of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ decomposition / A.N.Shirsat, M.Ali, K.N.Kaimal, S.R.Bharadwaj, D.Das // Thermochimica Acta. 2003. V.399. P.167-170.
7. Klingenberg B., Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders / B.Klingenberg, A.M.Vannice // Chemistry of materials. 1996. V.8. P.2755-2768.

8. Юрченко Э.Н. Колебательные спектры неорганических соединений / Э.Н.Юрченко, Г.В.Кустова, С.С.Бацанов / Новосибирск: Наука, 1981. 143 с.
9. Cromer D.T. The crystal structure of monoclinic Sm_2O_3 / D.T.Cromer // J.of Phys.Chem.. 1957. V.61. P. 753-755.
10. Schaach G., Koningstein J. Phonon and Electronic Raman Spectra of Cubic Rare-earth Oxides and Isomorphous Yttrium Oxide. J. of the Optical Society of America, 1970, v. 60, 8, p. 1110-1115.
11. Пиментел Д., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.

* * * * *

TERMAL DECOMPOSITION OF THE REAL-EARTH OXIDES INTERACTION PRODUCTS WITH THE AIR COMPONENTS

V.A.Kochedykov, I.D.Zakiryanova, I.V.Korzun

The rear-earth oxides (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3) interaction products with the air components have been investigated by gravimetric, calorimetric and IR-spectroscopy methods. Temperature ranges respecting to different stages of the chemical conversations were established. Quantitative estimation of the absorbed water, hydroxides and carbonates containing in this oxides were calculated.
